

## ⑫ 公開特許公報(A)

平3-109441

⑮ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)5月9日

C 08 J 9/04

CET

8927-4F

A 47 J 36/04

8319-4B

// B 29 C 51/00

7722-4F

B 29 K 105:04

C 08 L 25:00

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全11頁)

⑭ 発明の名称 発泡体

⑰ 特 願 平1-246403

⑱ 出 願 平1(1989)9月25日

⑲ 発 明 者 松 尾 憲 作 千葉県千葉市仁戸名町324-45

⑳ 発 明 者 小 林 紀 男 千葉県千葉市こてはし台1-22-7

㉑ 出 願 人 大日本インキ化学工業 東京都板橋区坂下3丁目35番58号  
株式会社

㉒ 代 理 人 弁理士 高橋 勝利

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

発泡体

## 2. 特許請求の範囲

1. 芳香族ビニルモノマーと(メタ)アクリル酸とを必須成分として共重合せしめて得られる共重合体(A)と、芳香族ビニルモノマーとジエン系モノマーとを必須成分として共重合せしめて得られる共重合体(B)とを含有する樹脂組成物

(1)を発泡させてなることを特徴とする発泡体。

2. 共重合体(B)がスチレン-ブタジエンブロック共重合体および/又はスチレン-ブタジエンランダム共重合体である請求項1記載の発泡体。

3. 共重合体(A)がスチレン-(メタ)アクリル酸共重合体である請求項2記載の発泡体。

4. 更に、共重合体(A)および共重合体(B)に相溶する樹脂(C)を含有する請求項1又は3記載の発泡体。

5. 共重合体(B)のブタジエン含有率が25~70重量%である請求項2又は3記載の発泡体。

## 3. 発明の詳細な説明

## &lt;産業上の利用分野&gt;

本発明は芳香族ビニルモノマーと(メタ)アクリル酸とを必須成分として成る共重合体の発泡体の耐熱を維持し、容器等の包装材、断熱材、緩衝材等々に利用出来る二次成形加工性にすぐれた発泡体に関する。

## &lt;従来技術&gt;

ゴム変性された、あるいはされないポリスチレン(以下、(ゴム変性)ポリスチレンと記す。)は、比重が小さい、無味・無臭、無毒である、吸湿性が小さい、電気絶縁性・高周波絶縁性に優れている、着色性・塗装性が良い、成形品の寸法安定性が良いなどの特徴に加え、さらに最もすぐれた特徴として成形加工性がきわめてすぐれている、安価であるなどの特徴から、多種多様な分野で多量に使用されている。とりわけ、各種の発泡方法により製造された発泡体は、トレイ、容器などの食品包装分野、断熱材、緩衝材などの工業的分野あるいは流通分野に広く利用されている。しかし

ながら、耐衝撃性が不十分である、油類や一部溶剤に浸される、耐熱性が不十分である、燃え易い、耐候性が不十分である、帯電易い等の欠点を有している。それら欠点の中でも最大の欠点であり使用範囲を大巾に制限しているのは耐熱性が低いことである。

近年、電子レンジの急速な普及につれ、容器に食品を入れたまま、電子レンジで加熱調理する方法が広がりつつあり、これらの用途においては

(ゴム変性)ポリスチレンを基材とする発泡体は耐熱性が低いために使用が制限されているのが現状である。また断熱材の分野においても(ゴム変性)ポリスチレンの発泡体は剛性が高く、比較的二次成形加工性にすぐれることから、自動車の天井材、屋根、壁床などの断熱材、スチーム・温水配管の保温材等に最適の材料であるが、この分野においても耐熱性が低いという致命的な欠陥から使用が大巾に限定されている。

ポリスチレン発泡体の耐熱性を向上せしめる方法としてスチレンにアクリル酸、メタアクリル酸

又は無水マレイン酸を共重合せしめた共重合体を用いてなる発泡体(特開昭57-72830号公報)が提案されているが、この方法では発泡体を製造する技術が限定され、しかも得られた発泡体を真空成形等により各種容器等に二次成形加工する場合に割れ、引け、変形など不具合が多く発生し、工業的に多量生産ラインに乗せることは困難であった。

一方、スチレン-メタアクリル酸共重合体の耐熱性を活用し、且つ二次成形加工性を改良する手段として、スチレン-メタアクリル酸共重合体にハイインパクトポリスチレン(ゴム変性ポリスチレン)を4~16重量%、ブレンドせしめた樹脂組成物を用いて発泡シートを製造し、さらにスチレン系樹脂フィルムを積層せしめてなる積層発泡シート(特開昭63-264335号公報)が提案されている。

<発明が解決しようとする課題>

しかしながら、この方法は、スチレン-メタアクリル酸共重合体に対してハイインパクトポリス

チレンが相溶しにくく、その基本的性質が発泡シートの耐熱性、強度、二次成形加工性すべてに悪影響をもたらすだけでなく、耐熱性と二次成形加工性および発泡体の表面状態のバランスをとることがきわめて困難であって、且つ相溶性が劣るため再利用への制限も大きいという欠点があった。

<課題を解決するための手段>

以上の事実に鑑み、本発明者らは鋭意研究した結果、芳香族ビニルモノマーと(メタ)アクリル酸を必須成分として得られる共重合体(A)と、芳香族ビニルモノマーとジエン系モノマーとを必須成分として得られる共重合体(B)とを含有し、更に好ましくは(A)および(B)に相溶する樹脂(C)をも含有してなる樹脂組成物(I)を発泡させてなる発泡体は、発泡体の製造が容易で、耐熱性・外観・容器などへの二次成形加工性にすぐれ、加えて再利用を可能ならしめることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、芳香族ビニルモノマーと(メタ)アクリル酸とを必須成分として共重合せ

しめて得られる共重合体(A)と、芳香族ビニルモノマーとジエン系モノマーとを必須成分として共重合せしめて得られる共重合体(B)とを含有する樹脂組成物(I)を発泡させてなることを特徴とする発泡体を提供するものである。

本発明で用いる芳香族ビニルモノマーと(メタ)アクリル酸とを必須成分として共重合せしめて得られる共重合体(A)としては、芳香族ビニルモノマーとアクリル酸および/又はメタアクリル酸との二元および/又は三元共重合体、および芳香族ビニルモノマーと、アクリル酸および/又はメタアクリル酸と、さらに芳香族ビニルモノマーおよび/又は(メタ)アクリル酸と共重合可能な他のモノマーとから成る多元共重合体等が挙げられる。

上記共重合体(A)を構成する芳香族ビニルモノマーとしては、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、ビニルキシレン、モノクロルスチレン、ジクロルスチレン、モノブロムスチレン、ジブロムスチレン、 $p$ - $t$ -ブチ

ルスチレン、エチルスチレン、ビニルナフタレン等の芳香族ビニル化合物が挙げられ、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、*p*-レーブチルスチレンが好ましい。なかでもスチレン、およびスチレンと $\alpha$ -メチルスチレンの混合物が好ましく、経済性を考慮すると特にスチレンが好ましい。

(メタ)アクリル酸としては、アクリル酸、メタアクリル酸あるいはアクリル酸とメタアクリル酸の混合物が挙げられるが、これらの中でもメタアクリル酸を単独で使用することが共重合体(A)の製造方法の容易さおよび外観の優れた発泡体が得られることから好ましい。

芳香族ビニルモノマー( $a_1$ )と(メタ)アクリル酸( $a_2$ )の比率( $a_1$ )/( $a_2$ )は通常60/40~99/1であり、なかでもポリマーの熔融粘度、成形品の外観、耐熱性、剛性および生産性等のバランスの点で70/30~99/3が好ましく、75/25~95/5が特に好ましい。

芳香族ビニルモノマーおよび/又は(メタ)ア

クリル酸と共重合可能な他のモノマーとしては、例えばメチルメタアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等に代表される(メタ)アクリル酸のアルキルエステル類；アクリロニトリル、メタアクリロニトリルに代表されるビニルシアン化合物類；イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、桂皮酸に代表される重合性不飽和脂肪酸；N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-オクチルマレイミド、N-イソプロピルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-*p*-プロモフェニルマレイミド、N-*o*-クロルフェニルマレイミド、N-シクルヘキシルマレイミド等に代表されるマレイミド類；無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸等に代表される不飽和カルボン酸無水物類；アリルグリシジルエーテル、グリシジルメタアクリレートに代表されるエポキシ基含有不飽和化合物類；アリルアミン、メタクリル酸アミノエチル、メタクリル酸-アミノプロピル、アミノスチレンに代表されるアミノ基含有不飽和

化合物類；アクリルアミド、N-メチルアクリルアミドに代表されるアクリルアミド系化合物；2-ヒドロキシエチル-アクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタアクリレート、4-ヒドロキシ-2-ブテンなどの水酸基含有不飽和化合物等を挙げることが出来るが、これらに限定されるものではない。これら共重合可能な他のモノマー類の使用は耐熱性と相溶性など本発明の効果を更に一層向上せしめる有効な手段となる。これら他のモノマー類は、一種類又は二種類以上併用して使用することが出来る。又これら他のモノマー類は、通常芳香族ビニルモノマーと(メタ)アクリル酸を加えた量50重量部に対して50重量部以下で使用される。50重量部以上であると共重合可能なモノマーの性質が顕著となり、芳香族モノマーと(メタ)アクリル酸を必須成分としてなる共重合体(A)の耐熱性を低下せしめるか、共重合体(B)の相溶性を減じせしめる可能性が大きく、好ましくない。

以上例示した共重合体(A)は、公知、慣用の

製造方法、例えば特開昭60-106818号公報、特開昭60-168710号公報、特開昭61-43612号公報、特開昭61-163949号公報、特開昭62-74909号公報などに例示されている方法により容易に製造することができる。具体的には公知のラジカル系触媒、イオン系触媒の存在下あるいは非存在下において、乳化重合、懸濁重合、塊状重合、溶液重合あるいは乳化-懸濁重合、乳化-溶液重合、懸濁-溶液重合方法など公知の方法により、回分式、連続式又は回分-連続式製造方法により製造することが出来る。

例えば、スチレンモノマーとメタクリル酸に、更に必要によりこれらと共重合可能な他のモノマーを、ラジカル発生剤および連鎖移動剤を用いて、60~180℃、好ましくは75~120℃で懸濁重合又は塊状重合せしめるのがよく、次いで必要に応じて酸化防止剤、可塑剤、難燃剤、帯電防止剤等の添加剤等を添加して、押出機等により造粒せしめてもよい。

これらの製造方法により製造されたポリマーの

高分子鎖構造は、特に限定されるものではないが、芳香族ビニルモノマーおよび(メタ)アクリル酸がブロック構造に配列するよりは限りなくランダムに配列されているランダムコポリマーが好ましい。共重合体(A)の重量平均分子量は、通常30,000~500,000、重量平均分子量( $\overline{M}_w$ )と数平均分子量( $\overline{M}_n$ )の比( $\overline{M}_w$ )/( $\overline{M}_n$ )は通常2.0~10.0の範囲がそれぞれ好ましい。

かくしてえられた共重合体(A)は、それ自身が本発明を構成する必須要因であることは勿論のことである。更に加えて分子中に存在するカルボキシ基の一部を予め処理して酸無水物とせしめたポリマーおよび/又はグルタル酸無水物基をせしめた変性ポリマー、カルボキシル基の物性を生かしアルカリ金属、アルカリ土類金属等でイオン架橋せしめたポリマー、あるいはアミノ基含有化合物、水酸基含有化合物等でアミド結合、エステル結合を生成させてえられた変性ポリマーをも共重合体(A)に包含されるものである。

一方、本発明で用いる芳香族ビニルモノマーと

ジエン系モノマーとを必須成分として共重合せしめて得られる共重合体(B)としては、ジエン系モノマーとしてブタジエンを用いたものが好ましい。又、ここで用いる芳香族ビニルモノマーとしては、前記と同一のモノマーが使用でき、なかでもスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、*p*-メチルスチレン等が好ましく、特にスチレンが好ましい。共重合体(B)として特に好ましいものは、スチレン-ブタジエンブロック共重合体およびスチレン-ブタジエンランダム共重合体である。これらは混合して用いることもできる。

共重合体(B)は本発明の特徴である発泡体製造の容易さ、発泡体の外観に重要な要因として作用する他、発泡体の二次成形加工性に決定的な要因となる。ブタジエンとスチレンのみから成る共重合体の場合、ブタジエンの含有率は通常20~90重量%であり、なかでも熔融混練が容易で、共重合体(A)に対する相溶性および二次成形加工性にすぐれる点で25~70重量%の範囲が好ましい。

本発明において共重合体(A)と共重合体(B)の使用比率は、耐熱性、二次成形加工性、その他前記の点を考慮して、通常99.5/0.5~70/30、好ましくは99.5/0.5~80/20、最も好ましくは99/1~90/10である。

本発明で用いる樹脂組成物(1)中の共重合体(B)の粒子径(分子集合体の大きさ)としては、発泡体製造の容易さ、発泡体の外観および発泡体の二次成形加工性にすぐれる点で0.005~5.0 $\mu$ mが好ましく、なかでも0.01~3 $\mu$ mが特に好ましい。

本発明の様に、異種のポリマーをブレンドしたポリマー・アロイを基材として使用する場合、それらポリマー間の相溶性は発泡体の性質に重要な影響をもたらす。一般にポリマー・アロイの諸物性は、良く知られているように、ポリマー間の相溶性に依存し、非相溶の場合には、相分離構造及び相分離した相間の親和性にも依存する。例えば、力学強度は界面相の親和性が高いほど、優れている。また、ゴム成分のブレンドによる衝撃強度の

改良では、ゴム粒子径がある程度以上大きいことが必要であることも知られている。

しかしながら、多くの場合、ポリマー・アロイの相溶性ならびにその物性を推定することは容易ではない。ポリマー・アロイの相溶性を推定する上で、従来より相溶性パラメーターが用いられ、又、フローリー・ハギンズの相互作用パラメーターも用いられている。また実験的に相溶性を調べる手段として、DSC等を用いたガラス転移温度の測定、光学特性の測定、電子顕微鏡写真による観察、光散乱あるいは中性子散乱の測定、FTIRなどによる赤外吸収スペクトルの測定等が従来より行われている。

ポリマー・アロイの相溶性を改善し、その物性を向上せしめる方法として、従来より、ホモポリマーあるいはグラフト、ブロックまたはランダム共重合体を、いわゆる相溶化剤として非相溶ポリマー・アロイにブレンドすることが行われている。相溶化剤の働きには非相溶ポリマー・アロイを相溶化剤を通して分子レベルで相溶化させる場合及

び相分離している2時間の親和性を向上させ、界面接着性を改善する方法がある。後者の場合、界面活性剤は効果が認められる結果、ゴム成分等の分散性が良くなる。

本発明で相溶性とは、2種以上のポリマーが分子レベルで相溶することに止まらず、一方のポリマーが他のポリマー内に親和性よく分散することにより物性が向上する場合、例えば共重合体(A)中に共重合体(B)が親和性よく分散している場合も広義の意味で相容性があると定義する。

かかる観点から本発明者らは、上記(A)および(B)成分に加えて、更にこれらと相溶する樹脂(C)を含有させると有用であることも見出した。

上記相容性の観点から選ばれる(A)および(B)成分に相溶する樹脂(C)としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニール、(ゴム変性)ポリスチレン、ABS樹脂、ABS樹脂、ポリビニール・アルコール、(メタ)アクリル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、AAS樹脂、

ポリエステル、ポリカーボネート、ポリフェニレンサルファイド、ポリスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、スチレン・無水マレイン酸共重合樹脂、スチレン・メチルメタアクリレート樹脂、(メタ)アクリル酸変性ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカプロラクトン、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂などである。これら樹脂(C)は前記(A)および(B)成分と相溶することからそれらの一種と組み合わせて使用しても有用である。ブレンド方法は(A)と(B)と(C)とを一括で実施する方法、(A)又は(B)と予めブレンドし、次いで他と組み合わせる方法を取ることができる。

樹脂(C)の使用量は、(A)+(B)+(C)100重量部に対して通常0~40重量%、好ましくは1~25重量%である。

本発明では耐熱性をあまり低下せしめない範囲で共重合体(B)以外のゴム成分をさらに含有させることができる。共重合体(A)と共重合体(B)は、相容性が良く、耐熱性および他の物理

ABS樹脂、繊維素誘導体樹脂、ポリビニール・ブチラール、ポリメチルペンテン-1、ポリブテン、ポリイソブレン、フッ素樹脂、ポリアミド、ポリアセタール、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリフェニレンサルファイド、ポリスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、スチレン・無水マレイン酸共重合樹脂、スチレン・メチルメタアクリレート樹脂、(メタ)アクリル酸変性ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカプロラクトン等の熱可塑性樹脂；あるいはエポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、ジアリールフタレート樹脂、シリコーン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、ウラキッド樹脂等の熱硬化性樹脂を挙げることができる。これら樹脂は一種あるいは二種以上を組み合わせて使用することができる。これらの中でも好ましい例としては、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニール、(ゴム変性)ポリスチレン、ABS樹脂、ABS樹脂、(メタ)アクリル樹脂、ポリイソブレン、フッ素樹脂、ポリアミド、ポリアセタール、

・化学的性質も優秀であるが、耐衝撃性を要求される分野では更にゴム成分をさらに含有させることにより効果をより多く発揮せしめることができる。

ゴム成分を含有させる方法としては、何らかの形でゴム成分が組成物中に含有されていればよく、特に限定されないが、例えば共重合体(A)と共重合体(B)に、ゴム(D)および/又はゴム含有熱可塑性樹脂(E)を混合してポリマー・アロイとする方法等がある。この時、更に樹脂(C)を混合してもよい。

ゴム成分の含有率としては、通常0~40重量%、好ましくは0~10重量%である。

本発明において、ゴム(D)とは、高弾性の高分子材料であって、JISやASTM等によって定義づけられている、いわゆるゴム(D-1)に加え、更に加硫の必要がなく、高温領域において可塑性を示し、常温付近ではゴム弾性を示す高分子材料である熱可塑性エラストマー(D-2)も包含する。

ゴム(D)中のいわゆるゴム(D-1)としては、例えば天然ゴム(NR)、ブタジエンゴム(BR)、イソブレンゴム(IR)、クロロブレンゴム(CR)、ブチルゴム、エチレン-プロピレンゴム(EPDM、EPM)、アクリルゴム(ACM、ANM)、塩素化ポリエチレンゴム(CSR)、フッ素ゴム(FKM)、シリコンゴム(Q)、ウレタンゴム(AU、EU)、エビクロルヒドリンゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、ノルボルネンゴム、及び/又はそれらの加硫化された高分子材料が代表的である。これらの中ではブタジエンゴム(BR)、イソブレンゴム(IR)、クロロブレンゴム、エチレン-プロピレンゴム(EPDM、EPM)、アクリルゴム(ACM)が好ましい。

熱可塑性エラストマー(D-2)とは、加硫を必要としない、高温領域においては可塑性を示し、常温付近ではゴム弾性を示すゴムと熱可塑性樹脂の中間あるいは両者の特性を兼備した高分子材料である。これら熱可塑性エラストマー(D-2)

は、高分子鎖中に弾性を持つソフトセグメントと常温付近での塑性変形を防ぐ結晶ないしガラス状成分であるハードセグメントとの互いに相溶しない両成分を合せ持つことに特徴を有する。ソフトセグメントとしてはポリブタジエン、ポリエーテル、ポリエステルなどのガラス転移温度の低い非晶質ポリマーが代表的であり、ハードセグメントとしてはその拘束の形式、形態からポリスチレン、ポリウレタンに代表される非架橋型ハードセグメントおよびアルカリ、アルカリ土類金属に代表される架橋型ハードセグメント(アイオノマー)が代表的である。さらに具体的には、スチレン-メチルメタアクリレートブロックまたはグラフト共重合体、ブタジエンおよび/又はイソブレン・スチレン、メチルメタアクリレート、アクリロニトリルブロックまたはグラフト共重合体および下表に示されるハードセグメントとソフトセグメントを有する高分子材料が代表的である。

ハードセグメント	ソフトセグメント
ポリエチレン及び/ 又はポリプロピレン	ポリブタジエン及び/ 又はポリイソブレン
ポリエステル	ポリエーテル
ポリウレタン	ポリエステル又は ポリエーテル
ポリ(トランス-1,4 イソブレン)	非晶性ポリイソブレン
ポリ(1,2-ブタジエン)	非晶性ポリブタジエン
ポリ塩化ビニル	非晶性ポリ塩化ビニル
ポリアミド	ポリエステル又は ポリエーテル

ゴム含有熱可塑性樹脂(E)としては、熱可塑性樹脂と上記ゴム(D-1)および/又は熱可塑性エラストマー(D-2)とを混合したブレンド樹脂、重合性モノマーとそれらと共重合可能な上

記ゴム(D-1)および/又は熱可塑性エラストマー(D-2)とを共重合させてなる共重合樹脂が挙げられる。ここで用いる重合性モノマーとしては、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\epsilon$ -ブチルスチレン等の芳香族ビニルモノマー類；アクリル酸、メタアクリル酸、無水マレイン酸等の不飽和脂肪酸；不飽和脂肪酸のメチル、エチル、ブチル等のアルキルエステル類；アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、フェニル又はシクロヘキシル・マレイミド等を挙げることができる。これらモノマーは一種又は一種以上併用して使用する。

これらの中ではポリブタジエン、ポリイソブレン等のジエン系ゴムにスチレン、(メタ)アクリル酸、メチル(メタ)アクリレート、無水マレイン酸、アクリロニトリルから選ばれる1種以上のモノマーを共重合せしめた共重合樹脂が好ましい。

さらにはグラフト又はブロック共重合せしめた共重合樹脂が好ましい。一例を挙げるとポリブタジエンにスチレン及び/又はメチルメタアクリレ

ートをグラフト共重合せしめた共重合樹脂(MBS樹脂)、ポリブタジエンの存在下にスチレンを重合せしめたゴム変性ポリスチレン(いわゆるハイインパクトポリスチレン)、ポリブタジエンにスチレン及びアクリロニトリルを共重合せしめた共重合樹脂(ABS樹脂)、EPDMにスチレン及び/又はアクリロニトリルを共重合せしめた共重合樹脂などを挙げることができる。

ゴム含有熱可塑性樹脂(E)中に含有されるゴム成分は、通常5~90重量%、好ましくは40~70重量%の範囲である。これらのゴム成分は一種又は一種以上併用して使用される。

上記(A)および(B)、更に必要により(C)~(E)成分を含有する樹脂組成物(I)は、公知慣用の方法により製造することが出来る。即ち、加熱ロール、パンバリーミキサー、単軸押出機、二軸押出機、単軸-二軸練結押出機などを用いて混合する方法、あるいは(A)~(E)成分を単にドライブレンドする方法により製造することが出来る。

スフレーク、アスベスト、ウェラストナイト、マイカ、タルク、クレイ、炭酸カルシウム、チタン、チタン酸カルシウム、硫酸バリウム等の充填剤を単独又は併用して用いることが出来る。これら充填剤は、(A)および(B)、更に必要により(C)~(E)からなる樹脂組成物(I)100重量部に対して1~150重量部含有していることが好ましい。

本発明の発泡体は、以上により得られた樹脂組成物(I)を用いて公知慣用の方法により得ることが出来る。例えば、押出機に樹脂組成物(I)を投入して加熱熔融混練後、ジクロロジフルオロメタンなどの低沸点ハロゲン化炭化水素；プロパン、ブタンなどの低沸点炭化水素；炭酸ガス；炭酸ソーダなどの高温により分解し、ガスを発生せしめる化合物等のいわゆる発泡剤を圧入したのち、発泡適正温度まで冷却し、サーキュラダイ又はTダイ等より押出し、発泡させる方法等により容易に得られる。

発泡体がシート状又は板状の場合、厚さとして

この様にして得られる樹脂組成物(I)は、さらに通常使用される公知の核剤、発泡助剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、難燃剤、帯電防止剤等の配合剤を配合することができる。

これら配合剤の中でも好ましい配合剤としては、特開昭58-96641号公報記載の飽和脂肪酸及び/又はそのエステル；特開昭59-230043号公報記載の水酸基化合物；特開昭60-181157号公報記載の有機ポリシロキサン；特開昭61-19648号公報記載のミネラルオイル；特開昭61-21147号公報記載のポリエステル系可塑剤、ヒンダードアミン系の酸化防止剤、トリフェニルホスフェート、トリ(ノニルフェニル)ホスフェート及びこれらのオリゴマー、ポリマータイプのリン系難燃剤；およびその他の大成社発行(昭和62年2月)「ポリマーの難燃化」に記載されている難燃剤；テトラプロモビスフェノールA・エピクロロヒドリン共縮重合ポリマーなどの難燃剤が好ましい。

さらにこれらの外に、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、ガラスビーズ、ガラスパウダー、ガラ

は0.5mm~200mmが適している。該厚さが0.5mm以下の場合成形体の強度や断熱性、耐熱性が充分でなく、特に“どんぶり”型の様な深絞り成形が困難となる。また、発泡体の密度としては、0.02~0.5g/cm<sup>3</sup>が適している。該密度が0.5g/cm<sup>3</sup>を越えると、発泡体が硬くなり、発泡体をシート状となし巻取の場合に割れ等の問題が発生しやすい。一方該密度が0.02g/cm<sup>3</sup>以下の場合、耐熱性、強度が低下し、好ましくない。

本発明における発泡体は、それ単独で各種の食品包材、工業部品、資材、流通資材に有用であるが、更に他のフィルムを片面又は両面に積層にも使用出来る。フィルムとしては、使用する目的、再利用の可否等の基準より選ばれるが、共重合体(A)および/又は共重合体(B)に相溶する樹脂より選ばれる10~300μmの厚みを有するフィルムが好ましい。かかる観点からフィルム用基材としては、スチレン-メタアクリル酸共重合体、ポリメチルメタアクリレート、スチレン-メチルメタアクリレート共重合体、スチレン-無水

マレイン酸共重合体、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル等、前記 (A) および (B) 成分に相溶する樹脂 (C) の一種、又は二種以上の混合体、および該樹脂 (C) にゴム成分 (D)、および/又はゴム含有熱可塑性樹脂 (E) を組み合わせたものが好ましい。これらフィルムは、無延伸、一軸延伸、二軸延伸、その他の方法により製造され、次いで必要により印刷された後、本発明の発泡体の片面又は両面に接着剤を介して、あるいは直接加熱接着することにより、美観強度、耐熱性を補償することが出来る。

本発明の発泡体は、比較的厚みが大きい場合、ボードとして断熱材、緩衝材に好適であり、比較的厚みが薄い場合、カップ、トレイ、井、シュリンクラベル等、各種食品包装材、食品容器として有用である。特に厚みが 1mm~5mm 程度の発泡体又は積層発泡体は、真空および/又は圧空成形工程に十分対応出来る発泡体として有用であり、耐熱性にすぐれるため電子レンジ内で加熱、調理が出来る。

粒子を 0.005  $\mu$ m まで測定する。真円でない場合は長径 a と短径 b との平均値、即ち  $\frac{a+b}{2}$  を以て粒子径とする。少なくとも 100 個の粒子径を測定する。第一番目の粒子径  $D_1$  として数平均粒子径  $= \sum n_i D_i / \sum n_i$  で表わす。ただし、平均値を測定出来ない場合、範囲で記載した。

1-4 (発泡体製造の難易)

(A) および (B) 成分と、更に必要により (C)、(D)、(E) 成分とを、表-1 に示す割合で配合し、さらに造核剤であるタルク 0.3 重量部を配合して得た樹脂組成物 (I) を 50mm $\phi$  押出機に投入し、熔融混練したのち、発泡剤としてジクロロジフルオロメタン又はブタンを樹脂組成物 (I) 100 重量部に対して 3~4 重量部となる割合で圧入した。そののち 65mm $\phi$  押出機に移送し、冷却後、サーキュラーダイより押出して発泡させ厚さ 2.0mm~5.0mm、密度 0.08~0.11 g/cm<sup>3</sup> の発泡シートを製造し、以下の判定基準で発泡体の製造性を判定した。

判定基準

#### <実施例>

次に本発明を参考例、実施例および比較例により一層具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

尚、部および%は特に断わりのない限り重量基準である。また各種物性は以下の方法により求めた。

#### 物性測定法

##### 1-1 (熱変形温度)

ASTM-D-648 に準じ高荷重 (18.6 kg/cm<sup>2</sup>) の条件で求めた。

##### 1-2 (平均分子量)

$\overline{M}_w / \overline{M}_n$  は島津製作所製ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用い、試料をテトラヒドロフランで溶解し、測定した。

##### 1-3 (共重合体 (B) の粒子径 (分子集合体の大きさ))

各成分を熔融・混練して得た樹脂組成物 (I) を四酸化オスミニウムで染色し、超薄片を作成し、電子顕微鏡写真をとる。写真中に拡大された分散

◎：巻取時シートの割れなし、成形温度圧力の上昇もない。

○：巻取時シートの割れなし。

△：巻取時シートに割れが入る。巻取可。

×：巻取り時シートに割れが入り、巻取不可。

##### 1-5 (二次成形加工性)

上記物性測定法 1-4 で得られた発泡シートを 7 日間常温で放置した後、発泡スチレンシート成形用の単発真空成形機で内径 170mm $\phi$ 、深さ 60mm の井状容器に成形し、容器の形状および外觀を下記判定基準で判定した。

#### 判定基準

◎：金型に合致した形状が得られ、外觀も優れている。

○：金型の形状にそった成形品が得られる。成形品表面に不良部分がない。

△：金型の底部凹凸部および角部が金型形状に合っていない。成形品表面に小さな割れがある。

×：金型形状に程遠い形状で、深さなど寸法が



でていない。成形品表面に多くの割れがある。

#### 1-6 (二次成形加工ライフ)

発泡シートの放置期間を60日間に変更した以外は上記1-5の二次加工性と同様にして判定した。

#### 1-7 (発泡体の外観)

物性測定法1-4で得られた発泡シートの光沢を目視により判定した後、これを鋭利な刃物等で切断し、その切断面から拡大鏡(50倍)で、シート表面の凹凸の程度を下記判定基準で判定した。

##### 判定基準

- ◎：シート表面の凹凸が0.05mm未満であり、かつ光沢が良好である。
- ：シート表面の凹凸は0.05mm未満であるが、光沢はやや劣る。
- △：シート表面に0.05～0.1mmの凹凸があり、光沢も劣る。
- ×：シート表面に0.1mmより大きい凹凸があり、光沢も劣る。

定した。

##### 判定基準

- ◎：発泡シートの外観および製造条件に大巾変化はなかった。
- ：発泡シートの外観および製造条件に若干の変化があった。
- △：発泡シートの外観および製造条件に変化があった。
- ×：発泡シートの外観および製造条件に大幅な変化があった。

#### 参考例1

タービン型攪拌翼を備えた5ℓステンレス製反応器に、蒸留水2,000mlを仕込み、懸濁安定剤として部分ケト化ポリビニルアルコール10gおよびドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.05gを溶解後、スチレン940g、メタクリル酸60g、流動パラフィン10g、ペルオキシヘキサヒドロテレフタル酸ジ第三級ブチル4gおよび過安息香酸第三ブチル1gを順次仕込んだ。器内を窒素ガスで置換後、500rpmの攪拌下で昇温

#### 1-8 (耐熱性)

物性測定法1-5で得られた并状容器に水200gを注入して、マイクロウェーブレンジにより15.0秒間加熱した後、容器の形状変化などの劣化を下記判定基準で判定した。

##### 判定基準

- ◎：寸法変化、外観変化および劣化は認められない。
- ：若干の寸法変化がある。
- △：若干の寸法変化と2次発泡による部分的に膨らみがある。
- ×：2次発泡により外観変化が著しい。

#### 1-8 (再利用性)

物性測定法1-5で得られた并状容器およびバリ等のスクラップを粉砕機で細断したのち、ベント付押出機で、250℃の押出温度にて、熔融、脱泡、ペレット化を行なった。このペレットを実施例1～15および比較例1～6で用いた樹脂組成物(I)にそれぞれ30重量%混合した以外は、同条件で発泡シートを製造し、下記判定基準で判

して90℃で10時間懸濁重合させ、さらに120℃で3時間反応させた。生成した粒状スチレン-メタクリル酸共重合体を洗浄し、脱水し、乾燥した。

次いで、この共重合体に該共重合体に対して0.5%のステアリルアルコールを加え、窒素気流中にて、シリンダー温度260℃の押出機でペレット化せしめた。以下、これを共重合体(A-1)と略記する。

#### 参考例2

表-1に示す組成で各モノマーを用いた以外は参考例1と同様にして共重合体(A-2)～(A-5)を得た。ただし、(A-4)および(A-5)は鉱油を1%添加した。

表-1

項 目	共 重 合 体					M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	
	940	970	900	850	750	
	60	30	100	150	250	
	102	95	107	115	124	
	280,000	300,000	260,000	240,000	180,000	
スチレン						2.1
メタクリル酸						2.5
熱変形温度(℃)						2.5
M <sub>w</sub>						2.8
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>						2.7

実施例1～15および比較例1～6

表-1に示す各樹脂成分をタンブラーにて混合した後、40mmφ二軸押出機を用い、200～250℃で熔融・混練・ペレット化した。得られたペレット100部とタルク70.3部とを、単管で接続された50mmφおよび65mmφのタンデム型押出機の第1段目の50mmφ押出機に投入して温度200～250℃で熔融混練せしめつつ、該50mmφ押出機の後半部へ表-1に示す量のジクロロフルオロメタン又はn-ブタンを圧入し、次いで第2段目の65mmφ押出機に移送し、130～150℃に冷却した後、該65mmφ押出機に取付けたサーキュラーダイより、円筒状に押し出しながら発泡せしめて、厚さ2～5mm、密度0.08～0.106g/cm<sup>3</sup>の発泡体を得、物性の測定を行った。結果を表-2に示す。

表-2

項 目		実 施 例									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
樹 脂 組 成 部	共重合体(A)	(A-1) 99.3	(A-1) 98.5	(A-5) 95.0	(A-2) 98.0	(A-3) 98.0	(A-4) 92.0	(A-3) 91.0	(A-3) 88.0	(A-2) 80.0	(A-3) 91.0
	共重合体(B)	(B-1) ** 0.7	(B-1) 1.5	(B-1) 5.0	(B-2) ** 2.0	(B-2) 2.0	(B-3) ** 3.0	(B-3) 2.0	(B-3) 2.0	(B-2) 2.0	(B-1) 1.0
	相 溶 樹 脂 (C)	—	—	—	—	—	(C-1) ** 5.0	(C-1)/(C-2) ** 2.0/5.0	(C-2)/(C-3) ** 5.0/5.0	(C-4) ** 18.0	(C-1)/(C-2) 2.0/5.0
	ゴ ム (D)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	(D-1) ** 1.0
	ゴム含有発泡剤 樹脂(E)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
タ ル ク (部)		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
発 泡 剤 (部)		ジクロロフルオロメタン 4	n-ブタン 3	n-ブタン 3	n-ブタン 3	n-ブタン 3	n-ブタン 3	n-ブタン 3	n-ブタン 3	n-ブタン 3	n-ブタン 3
共重合体(B)の 粒 子 径 (μm)		0.01～1.0	0.01～1.0	0.01～1.0	—	—	0.01～1.0	0.01～2.0	0.01～2.0	—	—
発泡シート 比重(g/cm <sup>3</sup> )		0.106	0.104	0.104	0.105	0.08	0.103	0.104	0.103	0.104	0.103
発泡シート 厚さ(mm)		2	2	2	2	3	2	2	5	2	2
発泡体製造の難易		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
二次成形加工性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
二次成形加工ライフ		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
発泡体の外観		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐 熱 性		○	○	○	○	○	○	○～○	○～○	○	○
再 利 用 性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

表 - 2 ( つづき )

項 目		実 施 例				比 較 例				
		1 1	1 2	1 3	1 4	1	2	3	4	5
樹 脂 組 成 態	共 重 合 体 (A)	(A-3) 86.0	(A-3) 86	(A-5) 62.0	(A-5) 50.0	(A-1) 100.0	(A-3) 100.0	(A-1) 85.0	(A-2) 85.0	(A-4) 85.0
	共 重 合 体 (B)	(B-3) 1.0	(B-3)/(B-4) ** 1.0/3.0	(B-2) 8.0	(B-1)/(B-4) 15.0/5.0	—	—	—	—	—
	相 溶 樹 脂 (C)	(C-1)/(C-3) 5.0/5.0	(C-1)/(C-3) 5.0/5.0	(C-4) 15.0	(C-5) *** 25.0	—	—	(C-4) 15.0	—	—
	ゴ ム (D)	—	—	—	(D-2) *** 5.0	—	—	—	(D-2) 15.0	—
	ゴム含有熱可塑性樹脂 (E)	(B-5) *** 3.0	—	(B-1) 15.0	—	—	—	—	—	(B-1) 15.0
タ ル ク (部)		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
発 泡 剤 (部)		n-ブタン 3	n-ブタン 3	n-ブタン 3	n-ブタン 3	ジクロロジメチルエタン 4	n-ブタン 3	n-ブタン 3	n-ブタン 3	n-ブタン 3
共 重 合 体 (B) の 粒 子 径 (μm)		—	—	—	—	—	—	—	—	—
発泡シート 比量(g/cm <sup>3</sup> ) 厚さ(mm)		0.104 3	0.100 2	0.105 3	0.103 5	0.104 2	0.103 2	0.105 3	0.104 3	0.105 3
発泡体製造の難易		○ ~ ○	○ ~ ○	○	○	△	△	×	○	○
二次成形加工性		○	○	○	○	○	○	△	○	○
二次成形加工ライフ		○	○	○	○	△	△	×	△	△
発泡体の外觀		○	○	○	○	△ ~ ×	△ ~ ×	△ ~ ×	△ ~ ×	△ ~ ×
耐 熱 性		○	○	○	○	○	○	○	×	×
再 利 用 性		○	○	○	○	△	△	△	△	△

\* 1) (B-1): スチレン-ブタジエンブロック共重合体、旭化成工業製アサフレックス 810、ブタジエン含有率32%。

\* 2) (B-2): スチレン-ブタジエンランダム共重合体、日本合成ゴム製HSR-0051、ブタジエン含有率42%。

\* 3) (B-3): スチレン-ブタジエンブロック共重合体、フィリップス・ケミカル社製K-レジン、ブタジエン含有率29%。

\* 4) (B-4): スチレン-ブタジエンメチルメタクリレート共重合体、鐘淵化学工業製カネエートB-56、ブタジエン含有率70%。

\* 5) (C-1): スチレン-メチルメタクリレート共重合体、新日鉄化学製。

\* 6) (C-2): ポリスチレン (ホモポリマー)。

\* 7) (C-3): ポリメチルメタクリレート、協和ガス化学工業製パラペットEH。

\* 8) (C-4): ポリフェニレン・エーテル樹脂、米国アルドリッチ社製。

\* 9) (C-5): ポリカーボネート樹脂、三菱化成工業

製ノバレックス。

\* 10) (D-1): エチレン-プロピレングエン共重合体、日本合成ゴム製EP-912-P。

\* 11) (D-2): ポリウレタンエラストマー、大日本インキ化学工業製バンデックスT-2190。

\* 12) (E-1): ハイインパクトポリスチレン、ブタジエン含有率8%。

(発明の効果)

本発明の発泡体は、製造が容易で、耐熱性、外觀、二次成形加工性にすぐれ、しかも再利用もできるとの利点を有する。

代理人 弁理士 高 橋 勝 利